

## Chitosan 유도체계 Chelating Polymers의 킬레이트 안정도상수의 측정

김 용 무 · 최 규 석

한양대학교 공과대학 공업화학과

(1985년 9월 9일 접수)

## Chitosan-Based Chelating Polymers; Determination of Chelate Stability Constants

Y. M. Kim and K. S. Choi

*Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang University*

(Received September 9, 1985)

**Abstract:** The acid dissociation constants of glucosamine·HCl, chitosan·HCl and cross-linked chitosan·HCl with epichlorohydrin were determined by pH titration with alkaline, followed by Henderson-Hasselbalch plot. The mean coordination numbers and stability constants of chitosan based chelating polymers-metal ions such as Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II), Cr(VI) and  $UO_2(VI)$  were determined by using a modified Bjerrum's method proposed by Gregor and co-workers. The results were compared with the values obtained between glucosamine and metal ions. The order of the stability constants of metal ions to the chitosan was as follows;  $Cu(II) > Hg(II) > Cr(VI) > UO_2(VI) > Pb(II) > Cd(II)$  for the crosslinked chitosan, the order was;  $Hg(II) > Cu(II) > UO_2(VI) > Cr(VI) > Pb(II) > Cd(II)$ .

The order of the stability constants of chelating polymers and glucosamine to Cu(II), Hg(II),  $UO_2(VI)$  and Cr(VI) ions was following sequence; chitosan > crosslinked chitosan > glucosamine. For Pb(II) and Cd(II) ions the order was reverse.

## 1. 서 론

고분자금속 킬레이트의 안정성에 관한 연구는 Gregor<sup>1,2,3</sup> 등이 polyacrylic acid, polymethacrylic acid, crosslinked polymethacrylic acid 등의 Cu(II)계 킬레이트에 대하여 안정도상수와 열역학적상수를 pH 적정법으로 측정하였고, Marinsky<sup>4,5</sup> 등은 polymethacrylic acid와 Co(II), Cu(II)계의 킬레이트안정도상수를 폴라로그래피법으로 측정하였으며, Kotliar<sup>6</sup> 등은 polyacrylic acid와 polymethacrylic acid의 Cu(II)계 킬레이트의 안정성을 pH 적정법, 흡수분광법, 평형투석법 등으로 비교 연구하였다.

또 Hojo<sup>7,8</sup> 등은 polyvinylalcohol-Cu(II)계의 킬레이트안정도상수의 측정과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해촉매로서의 활성을 검토하였으며, Klotz<sup>9</sup> 등은 단백질-Cu(II)계의 킬레이트생성에 대한 연구를 수행하였고, Inaki<sup>10,11,12</sup> 등은 polyvinylamine-Cu(II)계, vinylamine-vinylalcohol 공중합체와 Cu(II)계 등의 킬레이트안정도상수와 acrylonitrile과 methylmethacrylate의 중합개시제로서의 기능을 검토하였으며, 아울러 chitosan-Cu(II)계 킬레이트의 중합개시제로서의 활성에 관하여 연구하였다.

Chitosan은 2-amino-2-deoxy-D-glucose 잔기들이 β-(1→4)결합한 직쇄상의 천연고분자로서 갑각류 절족동물의 외골격이나 균류 등에 존재하는 chitin으로부터 탈아세틸화 처리에 의해 용이하게 얻을 수 있으며, 1차 아미노기와 수산기가 배위자로 작용하여 중금속이온들에 대한 흡착특성에 매우 우수한 킬레이트고분자이다.

그러나 chitosan은 pH 5 이하의 산성 수용액에서는 용해하는 특성을 갖고 있어 chitosan에 의한 중금속이온의 포집이나 분리제거는 금속용액의 액성에 따라 사용이 제한되므로, 저자들은 epichlorohydrin으로 가교결합된 chitin으로부터 탈아세틸화반응에 의해 제조한 가교chitosan의 금속이온에 대한 흡착특성과 수산기대신에 1차 아미노기를 치환도입하여 아미노기의

함량변화에 따른 금속이온들의 흡착특성의 변화에 대해서 발표하였다<sup>13</sup>.

본 연구에서는 chitosan과 epichlorohydrin으로 가교된 chitosan의 염산염용액에 Cu(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II), Cr(VI) 및 UO<sub>2</sub>(VI) 등의 금속이온을 가하여 이들 금속들의 킬레이트를 생성시키면서 알칼리적정을 하여 pH 변화를 측정하고, Gregor<sup>1</sup> 등의 변형 Bjerrum 법에 의해 금속이온에 대한 배위자들의 평균배위수( $\bar{n}$ )와 단계적 킬레이트안정도상수( $k_j$ ) 및 전안정도상수( $K_j$ )를 결정하였으며, 이들 킬레이트고분자의 저분자모델인 glucosamine의 안정도상수를 같은 방법으로 측정하고 비교검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 시료

Chitosan·HCl은 전보<sup>13</sup>와 같이 계첩질로부터 chitin을 단리하고 탈아세틸화하여 제조한 chitosan을 10%-CH<sub>3</sub>COOH 수용액에 용해시킨후, 교반하면서 과량의 35%-HCl 수용액을 가하여 chitosan의 염산염을 석출시켜 여과한 후, 여액 중에 Cl<sup>-</sup>이온이 검출되지 않을 때까지 무수메탄올로 씻고 감압건조하여 시료로 사용하였다.

가교 chitosan·HCl은 chitin을 epichlorohydrin으로 가교한 후에 탈아세틸화하여 제조한 가교chitosan을 과량의 35%-HCl 수용액으로 처리하여 chitosan과 같은 방법으로 제조하여 사용하였다.

Glucosamine·HCl은 Wako Pure Chemical 사(일본국)의 시약 1급을, 0.1N-NaOH 표준용액은 Anachemia Montreal 사(미국)의 시약을 그대로 사용하였으며, 그 밖의 용매류와 금속염은 시약 1급을 그대로 사용하였다.

### 2-2. pH 적정

항온수조내에서 온도가 25°C로 일정하게 유지된 250ml의 적정용기에 glucosamine·HCl, chitosan·HCl, 가교 chitosan·HCl 등의  $2 \times 10^{-3}$  mole/l 수용액(glucosamine 1 잔기를 1 mole로

제산하였음) 150ml 를 각각 가하고, 자석교반기로 교반하면서 0.1N-NaOH 표준용액을 micro burette 으로 일정량씩 적하 하면서 pH 변화를 측정하였다.

또 각각의  $2 \times 10^{-3}$  mole/l 의 glucosamine·HCl, chitosan·HCl, 가교 chitosan·HCl 등의 수용액 150ml 에 질산염으로서  $3 \times 10^{-5}$  mole 의 Cu(II), Cd(II), Pb(II), Hg(II),  $UO_2(VI)$  등과 중크롬산칼륨으로서 Cr(VI)을 각각 가하여 금속킬레이트를 생성시키고, 킬레이트의 생성정도에 따라 방출된 수소이온 농도를 0.1N-NaOH 표준용액으로 적정하면서 pH 변화를 측정하였다.

적정중에 용액의 활동도계수가 변하지 않도록 하기 위해서 1.0 mole/l 의 농도에 해당하는  $NaNO_3$  를 가하여 이온강도가 1.0이 되도록 하였으며, 대기중의  $CO_2$ 의 영향을 피하기 위해서 적정용기의 내부를 질소가스로 치환하였다.

pH 측정은 Fisher 제 Accumet 620 pH/mV meter 를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Chitosan·HCl, 가교 chitosan·HCl 및 glucosamine·HCl 의 산해리상수

Polyacrylic acid 와 그 밖의 고분자약산의 수용액중에서의 해리반응은 香川<sup>14</sup>, Kern<sup>15</sup>, Katchalsky<sup>4</sup> 등에 의해 다음과 같은 변형 Henderson-Hasselbalch 식이 적용되는 것이 밝혀졌다.

$$pH = pK_a - n \log \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \quad (1)$$

여기서  $\alpha$  는 알칼리에 의한 고분자산의 중화도이며, 산해리상수( $pK_a$ )와 상수( $n$ ) 값은 고분자산의 종류와 용액의 이온강도에 따라 변한다.

Chitosan 과 epichlorohydrin 으로 가교결합된 가교 chitosan 등의 염산염과 이들의 저분자 모델화합물인 glucosamine 의 염산염용액에 중성염으로서  $NaNO_3$  를 가하여 이온강도를 1.0으로 하고, 25°C 에서 측정한 알칼리에 의한 중화도의 변화에 따른 용액의 pH 변화를 plot 하여 Fig.

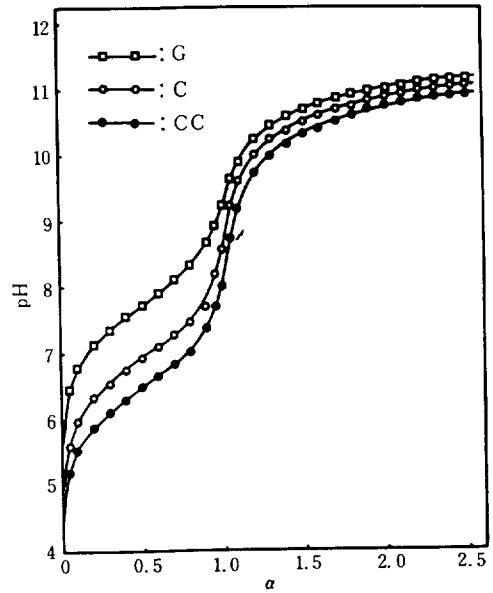


Fig. 1. pH titration curves at 25°C for glucosamine (G), chitosan (C) and crosslinked chitosan (CC).  $[G], [C], [CC] = 2 \times 10^{-3}$  mole/l,  $\mu = 1.0$  ( $NaNO_3$ )

1에 나타내었는데, 이들의 중화적정곡선은 전형적인 약산의 형태를 나타내었다.

pH 적정곡선으로부터  $\alpha$  와 pH 값을 Henderson-Hasselbalch plot 하여 Fig. 2에 나타내었는데,

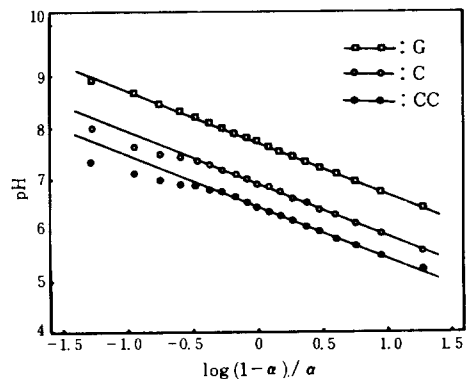


Fig. 2. Henderson-Hasselbalch plots for glucosamine (G), chitosan (C) and crosslinked chitosan (CC).  $[G], [C], [CC] = 2 \times 10^{-3}$  mole/l,  $\mu = 1.0$  ( $NaNO_3$ )

**Table 1.** Molecular Formulas<sup>13</sup>, n and pK<sub>a</sub> Values for Glucosamine, Chitosan and Crosslinked Chitosan Hydrochlorides

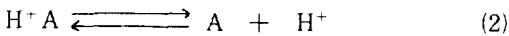
	formula	n	pK <sub>a</sub>
Glucosamine·HCl	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N·HCl	1.0	7.724
Chitosan·HCl	[(C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N) <sub>0.1</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N·HCl) <sub>0.9</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub>	1.0	6.917
Crosslinked Chitosan·HCl	[(C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N) <sub>0.259</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N·HCl) <sub>0.451</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> N) <sub>0.106</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N·HCl) <sub>0.184</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>0.145</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub>	1.0	6.487

chitosan과 가교chitosan의 염산염들은  $\log \frac{(1-\alpha)}{\alpha}$  값의 -0.5부터 1.0까지의 범위에서 pH 변화가 직선성을 나타내었고, glucosamine의 경우에는 -1.5부터 1.5까지의 범위에서 직선성을 나타내어 Henderson-Hasselblach 식이 적용됨을 알 수 있다. 따라서 Henderson-Hasselbalch 식에 의해 측정된 25°C,  $\mu=1.0$  (NaNO<sub>3</sub>)에서의 glucosamine·HCl, chitosan·HCl, 가교chitosan·HCl 등의 pK<sub>a</sub>값은 각각 7.724, 6.917, 6.487 이었고, Fig. 2의 직선의 기울기로부터 측정된 n값은 각각 1.0이었으며, 이들을 추정 구조식과 함께 Table 1에 나타내었다.

**3-2. 킬레이트안정도상수의 산출이론**

Chitosan계 킬레이트고분자들의 금속이온에 대한 킬레이트안정도상수는 Gregor<sup>2,3</sup> 등의 변형 Bjerrum 법에 의해 측정하였다.

Chitosan계 킬레이트고분자의 양성자가 첨가된 1차 아민배위자(H<sup>+</sup>A)의 수용액중에서의 해리반응은 다음의 반응식과 같은 평형반응이다.

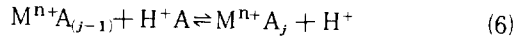
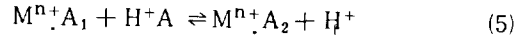
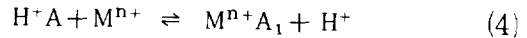


그러므로 평형상수(K<sub>a</sub>)는

$$K_a = \frac{[A][H^+]}{[H^+A]} \quad (3)$$

이며, 여기서 [A]는 해리된 1차 아민 배위자의 농도, [H<sup>+</sup>A]는 미해리된 양성자가 첨가된 1차 아민 배위자의 농도, [H<sup>+</sup>]는 수소이온농도이며, K<sub>a</sub>는 식(2)의 산해리상수이고, pH 적정곡선으로부터 Henderson-Hasselbalch 식으로 구할 수 있다.

양성자가 첨가된 1차 아민 배위자(H<sup>+</sup>A)와 금속이온(M<sup>n+</sup>)간의 킬레이트생성반응은 다음과 같은 단계반응이며,



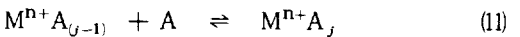
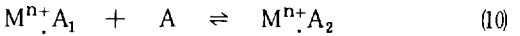
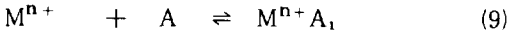
이들 반응에서의 단계적 평형상수(b<sub>j</sub>)와 전 평형상수(B<sub>j</sub>)는

$$b_j = \frac{[M^{n+}A_j][H^+]}{[H^+A][M^{n+}A_{j-1}]} \quad (7)$$

$$B_j = \prod_{i=1}^j b_i \quad (8)$$

이다.

또 1차 아민 배위자(A)와 금속이온(M<sup>n+</sup>)의 킬레이트생성반응도 다음과 같은 단계반응으로 고려되며,



이러한 금속킬레이트생성반응의 생성상수인 단계적 킬레이트안정도상수(k<sub>j</sub>)와 전 킬레이트안정도상수(K<sub>j</sub>)는

$$k_j = \frac{[M^{n+}A_j]}{[M^{n+}A_{j-1}][A]} \quad (12)$$

$$K_j = \prod_{i=1}^j k_i \quad (13)$$

이다.

양성자가 첨가된 1차 아민 배위자(H<sup>+</sup>A)와

1 차 아민 배위자(A)들의 금속이온과의 킬레이트 생성반응에서의 단계적 평형상수( $b_j$ )와 단계적 킬레이트안정도상수( $k_j$ )와의 관계는 (7) 식과 (12) 식으로부터

$$b_j = K_a k_j \quad (14)$$

로 주어지며, 전 평형상수( $B_j$ )와 전 킬레이트안정도상수( $K_j$ )는 (8) 식과 (13) 식으로부터

$$B_j = K_a^j K_j \quad (15)$$

의 관계식이 성립한다.

Bjerrum 의 이론<sup>16</sup>에 의하면, 금속이온 1 개당 결합한 배위자의 평균배위수인 생성함수( $\bar{n}$ )는

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i K_i [A]^i}{1 + \sum_{i=1}^N K_i [A]^i} \quad (16)$$

로 정의되며,  $B_j$ 의 함수로서는

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i B_i \left( \frac{[H^+A]}{[H^+]} \right)^i}{1 + \sum_{i=1}^N B_i \left( \frac{[H^+A]}{[H^+]} \right)^i} \quad (17)$$

로 표현될 수 있고, 평균배위수의 정의에 의해서 용액내에서의 각각의 화학종의 정량적인 관계로부터 다음식으로 구할 수 있다.

$$\bar{n} = \frac{[A_i] - [H^+A] - [A]}{[M_i]} \quad (18)$$

이 식에서  $[A_i]$ 와  $[M_i]$ 는 각각 용액에 가한 양성자가 첨가된 1 차 아민 배위자의 총 농도와 금속이온의 총 농도이다.

용액내에서 미해리된 양성자가 첨가된 1 차 아

여기서  $K_a$ 와  $n$ 는 양성자가 첨가된 1 차 아민 배위자에 대한 중화적정곡선으로부터 Henderson-Hasselbalch plot 하여 측정된 산해리상수와 직선의 기울기이다.

그러므로 Bjerrum 의 생성함수( $\bar{n}$ )는 실험에 의해 작성한 pH 적정곡선으로부터 용액중에서 미해리된 양성자가 첨가된 1 차 아민 배위자의 농도( $[H^+A]$ )와 해리한 1 차 아민 배위자의 농도( $[A]$ )를 계산하여 (18) 식에 의해 결정할 수 있으며,  $\bar{n}$ 에 대하여  $-\log\left(\frac{[H^+A]}{[H^+]}\right)$ 를 plot 하여 Bjerrum 의 생성곡선을 작성할 수 있다.

Bjerrum 의 분리이론<sup>16</sup>에 따르면 생성곡선에서의  $\bar{n} = 0.5, 1.5, 2.5$ 에 대한 각각의  $-\log\left(\frac{[H^+A]}{[H^+]}\right)$ 의 값이  $\log b_1, \log b_2, \log b_3$ 에 해당하므로, 생성곡선으로부터  $b_1, b_2, b_3$ 를 각각 측정하고, (14)식과 (15)식으로부터  $k_1, k_2, k_3$ 와  $K_3$ 를 계산할 수 있다.

### 3-3. pH 적정곡선

Chitosan·HCl과 epichlorohydrin으로 가교 결합된 가교chitosan·HCl 또 이들 킬레이트고 분자의 모델화합물인 glucosamine·HCl 등이 금속이온들과 단계적인 킬레이트 결합을 형성하면서 용액중에 방출한 수소이온농도를 알칼리로 중화하면서 측정된 pH 적정곡선을 Cu(II)계의 경우는 Fig. 3에, Hg(II)계의 경우는 Fig. 4에, Pb(II)계의 경우는 Fig. 5에, Cd(II)계의 경우는 Fig. 6에, Cr(VI)계의 경우는 Fig. 7에 그리고  $UO_2(VI)$ 계의 경우는 Fig. 8에 각각

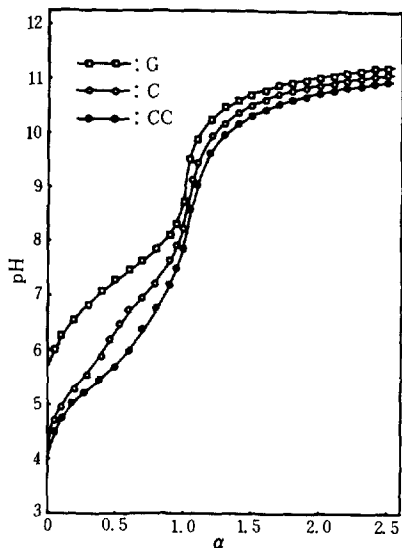


Fig. 3. pH titration curves at 25°C for glucosamine(G)-Cu(II), chitosan(C)-Cu(II) and crosslinked chitosan(CC)-Cu(II) systems. [G], [C], [CC] =  $2 \times 10^{-3}$  mole/l, [Cu(II)] =  $2 \times 10^{-4}$  mole/l,  $\mu = 1.0$  (NaNO<sub>3</sub>)

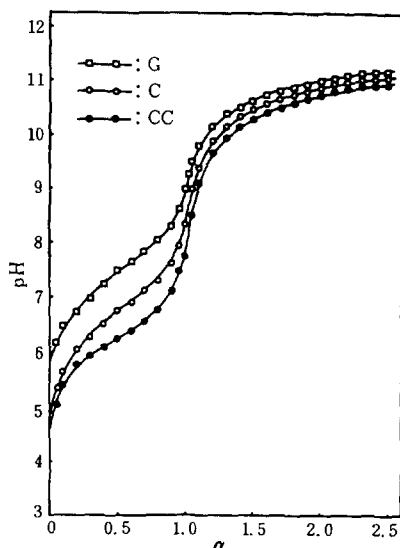


Fig. 5. pH titration curves at 25°C for glucosamine(G)-Pb(II), chitosan(C)-Pb(II) and crosslinked chitosan(CC)-Pb(II) systems. [G], [C], [CC] =  $2 \times 10^{-3}$  mole/l, [Pb(II)] =  $2 \times 10^{-4}$  mole/l,  $\mu = 1.0$  (NaNO<sub>3</sub>)

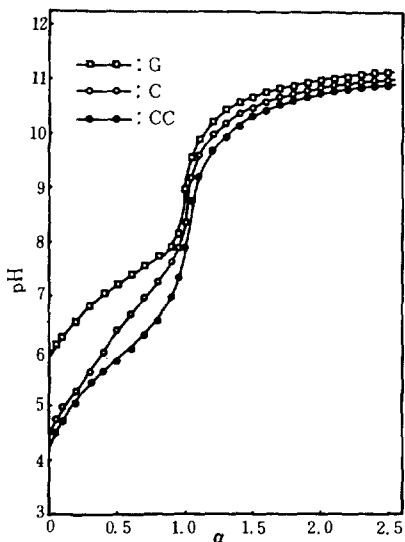


Fig. 4. pH titration curves at 25°C for glucosamine(G)-Hg(II), chitosan(C)-Hg(II) and crosslinked chitosan(CC)-Hg(II) systems. [G], [C], [CC] =  $2 \times 10^{-3}$  mole/l, [Cu(II)] =  $2 \times 10^{-4}$  mole/l,  $\mu = 1.0$  (NaNO<sub>3</sub>)

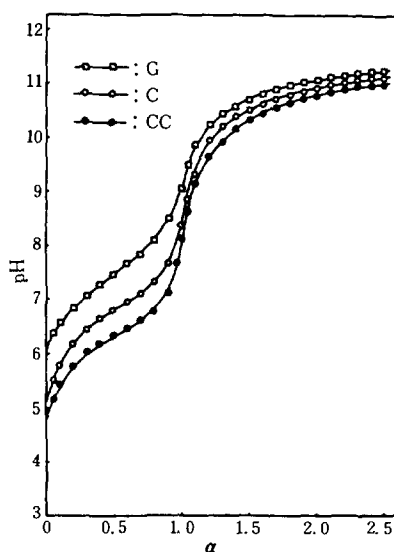


Fig. 6. pH titration curves at 25°C for glucosamine(G)-Cd(II), chitosan(C)-Cd(II) and crosslinked chitosan(CC)-Cd(II) systems. [G], [C], [CC] =  $2 \times 10^{-3}$  mole/l, [Cd(II)] =  $2 \times 10^{-4}$  mole/l,  $\mu = 1.0$  (NaNO<sub>3</sub>)

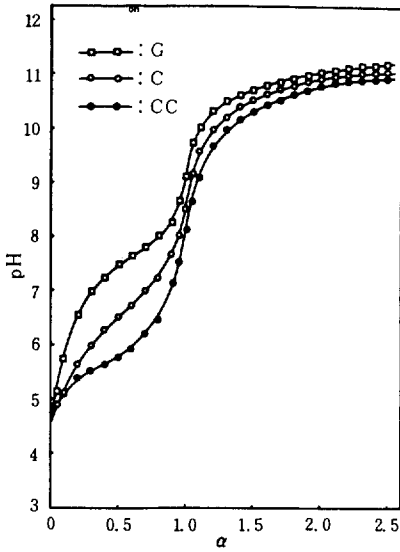


Fig. 7. pH titration curves at 25°C for glucosamine(G)-Cr(VI), chitosan(C)-Cr(VI) and crosslinked chitosan(CC)-Cr(VI) systems.  $[G], [C], [CC]=2 \times 10^{-3}$  mole/l,  $[Cr(VI)]=2 \times 10^{-4}$  mole/l,  $\mu=1.0$  (NaNO<sub>3</sub>)

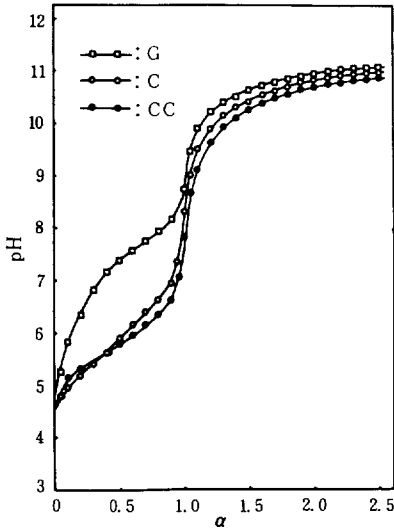


Fig. 8. pH titration curves at 25°C for glucosamine(G)-UO<sub>2</sub>(VI), chitosan(C)-UO<sub>2</sub>(VI) and crosslinked chitosan(CC)-UO<sub>2</sub>(VI) systems.  $[G], [C], [CC]=2 \times 10^{-3}$  mole/l,  $[UO_2(VI)]=2 \times 10^{-4}$  mole/l,  $\mu=1.0$  (NaNO<sub>3</sub>)

도로 매우 늦었다. 본 연구에서는 0.1N-NaOH 폴리머 제 9 권 제 5 호 1985년 10월

표준용액을 적정계에 일정량 가하고, 일정시간이 경과한 후에 용액의 pH 값이 변하지 않을 때를 평형상태로하여 이때의 측정된 pH 값을 계산에 이용하였다. Glucosamine·HCl에 비해서 chitosan·HCl과 가교chitosan·HCl의 염기에 의한 중화반응의 속도가 늦은 것은 고분자계에서의 화학반응이기 때문이고, 가교chitosan·HCl의 경우에는 가교에 의해 고분자사슬이 입체장애 등의 영향을 받기 때문인 것으로 생각된다.

### 3-4. 생성곡선과 평균배위수

금속이온들과 chitosan·HCl과 가교chitosan·HCl 및 저분자모델화합물인 glucosamine·HCl의 킬레이트 생성반응계에 대한 pH 적정곡선으로부터 Gregor<sup>2,3</sup> 등의 변형 Bjerrum 법에 의해 금속이온들에 배워된 1차 아민 배위자의 평균수인 Bjerrum의 생성함수( $\bar{n}$ )를 구하고,

$p\left(\frac{[H^+A]}{[H^+]}\right)$  ( $= -\log \frac{[H^+A]}{[H^+]}$ )에 대하여 plot 하여서 변형된 Bjerrum의 생성곡선을 작성하였고, 이로부터 평균배위수를 결정하였다.

Chitosan 계 킬레이트고분자와 glucosamine의 Cu(II) 이온과의 킬레이트 생성반응계에 대한 변형된 Bjerrum의 생성곡선을 Fig. 9에 나타내었는데 chitosan-Cu(II)계의 경우는  $p\left(\frac{[H^+A]}{[H^+]}\right)$  값의 감소에 따른  $\bar{n}$ 의 수렴값으로부터 Cu(II)이온에 대한 1차 아민 배위자의 평균 배위수가

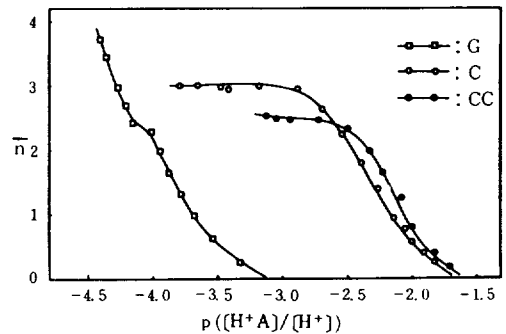


Fig. 9. Modified Bjerrum plots for glucosamine(G)-Cu(II), chitosan(C)-Cu(II) and crosslinked chitosan(CC)-Cu(II) systems.

3 임을 알 수 있고, 가교chitosan-Cu(II)계의 경우에는 1 차 아민 배위자의 평균배위 수가 2.5임을 알 수 있다. 가교chitosan의 Cu(II)이온에 대한 평균배위수가 chitosan에 비해 낮은 것은 가교에 의한 고분자사슬의 유연성 저하에 따른 입체장해 등의 요인과 -NHCOCH<sub>3</sub> 배위자가 배위에 관여하기 때문인 것으로 생각된다. glucosamine-Cu(II)계의 경우에는 pH 7 이상의 영역에서 1 차 아민 배위자와 함께 수산기까지 배위에 관여하면서 수소이온을 방출하여 용액의 pH를 저하시키기 때문에  $\bar{n}$  값이 거의 직선적으로 상승하여 Cu(II)이온에 대한 평균배위수를 결정할 수 없었으나, pH7 이하의 영역에서의  $\bar{n}$  값은 수산기의 배위관여에 의한 영향이 배제되므로, 산출된  $\bar{n}$  값을 평균배위수로 결정하였다.

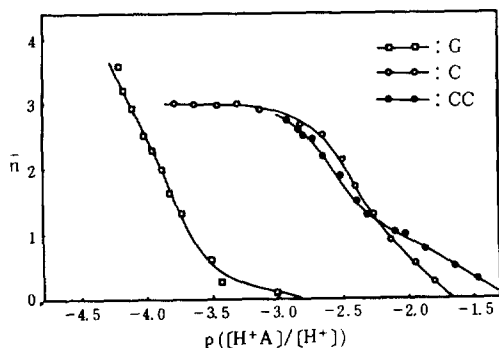


Fig. 10. Modified Bjerrum plots for glucosamine (G)-Hg(II), chitosan(C)-Hg(II) and crosslinked chitosan(CC)-Hg(II) systems.

Hg(II)이온에 대한 chitosan계 킬레이트 고분자들과 glucosamine의 변형된 생성곡선은 Fig. 10에 나타내었는데, chitosan-Hg(II)계의 경우는 Hg(II)이온 1개에 대한 1 차 아민배위자의 평균배위수가 3임을 알 수 있고, 가교chitosan-Hg(II)계에서도  $\bar{n}$ 의 수렴값이 거의 3이어서, chitosan계 킬레이트고분자들의 Hg(II)이온에 대한 평균배위수는 가교에 의한 영향이 작

음을 알 수 있다. glucosamine-Hg(II)계에서의  $\bar{n}$  값은 Cu(II)이온의 경우에서와 같이 수산기의 배위관여에 의해서  $\bar{n}$  값이 거의 직선적으로 증가하였으나 pH7 이하의 영역에서의  $\bar{n}$  값을 평균배위수로 결정하였다.

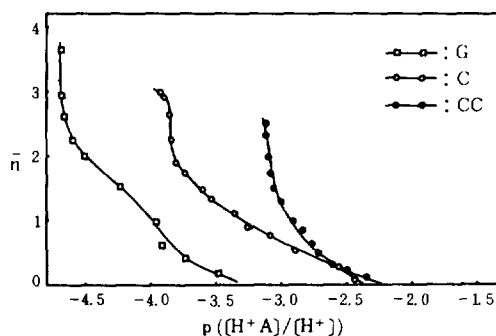


Fig. 11. Modified Bjerrum plots for glucosamine (G)-Pb(II), chitosan(C)-Pb(II) and crosslinked chitosan(CC)-Pb(II) systems.

Fig. 11에는 chitosan계 킬레이트고분자들과 glucosamine의 Pb(II)이온에 대한 변형된 생성곡선을 나타내었는데, chitosan과 가교chitosan의 경우에  $\bar{n}$ 의 수렴값이 불명확하여 Pb(II)이온에 대한 1 차 아민배위자들의 평균배위수를 명확하게 결정할 수 없었으며, 이것을 chitosan계 킬레이트고분자들의 Pb(II)이온에 대한 낮은 흡착특성과 관련하여 보면 생성된 킬레이트의 구조가 불안정하기 때문인 것으로 생각된다. Glucosamine-Pb(II)계에서도 수산기의 배위관여에 따른 용액의 pH 저하효과 때문에  $\bar{n}$ 의 수렴값은 산출되지 않았다.

Chitosan과 가교chitosan 그리고 glucosamine들의 Cd(II)이온에 대한 변형된 생성곡선을 Fig. 12에 나타내었는데, Pb(II)이온계에서의 경우와 같이 Cd(II)이온에 대한 1 차 아민배위자들의 평균배위수들을 명확하게 결정할 수 없었다.

산소계 음이온(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>)의 형태로 존재하는 Cr(VI)이온에 대해서도 chitosan계 킬레이트고



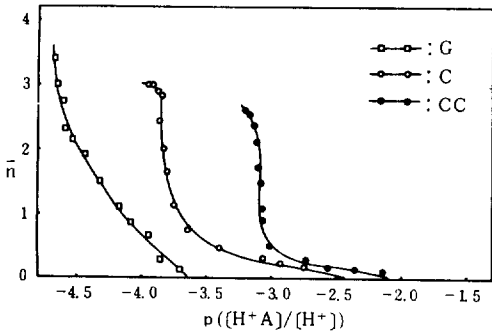


Fig. 12. Modified Bjerrum plots for glucosamine (G)-Cd(II), chitosan(C)-Cd(C) and crosslinked chitosan(CC)-Cd(II) systems.

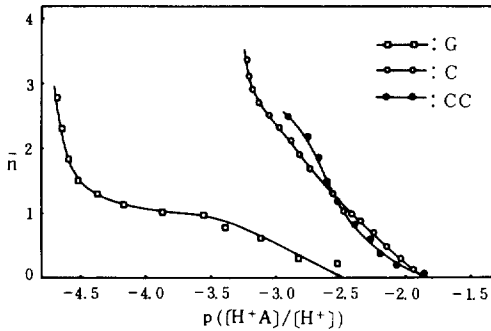


Fig. 13. Modified Bjerrum plots for glucosamine (G)-Cr(VI), chitosan(C)-Cr(VI) and crosslinked chitosan(CC)-Cr(IV) systems.

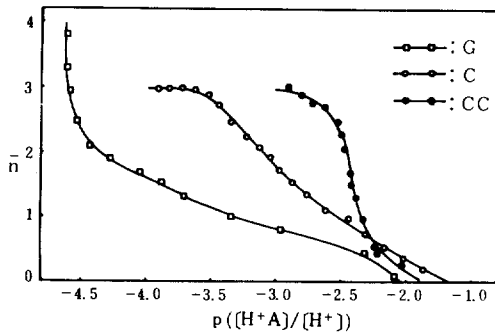


Fig. 14. Modified Bjerrum plots for glucosamine (G)-UO<sub>2</sub>(IV), chitosan(C)-UO<sub>2</sub>(IV) and crosslinked chitosan(CC)-UO<sub>2</sub>(IV) systems.

분자들과 glucosamine 의 변형된 생성곡선을

Fig. 13에 나타내었는데, chitosan과 가교chitosan의 경우에는 Pb(II)나 Cd(II)이온의 경우에서와 같이 1차 아민배위자들의 평균배위수들을 결정할 수 없었으며, glucosamine-Cr(VI)계의 경우에는  $\bar{n}$ 의 값이 1에 수렴하다가 급격히 증가하는데, 이것은 낮은 pH영역에서는 양성자가 첨가된 1차 아민기에 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>이온의 형태로 정전기적인 결합을 형성하고, pH7 이상의 영역에서는 중심금속이온인 Cr(VI)에 수산기가 배위에 관여하기 때문인 것으로 생각된다.

산소제 양이온인 UO<sub>2</sub>(VI)에 대해서도 chitosan계 킬레이트고분자들과 glucosamine의 변형된 생성곡선을 Fig. 14에 나타내었는데, chitosan-UO<sub>2</sub>(VI)계의 경우에 UO<sub>2</sub>(VI)이온에 대한 1차 아민배위자들의 평균배위수가 3임을 알 수 있고, 가교chitosan-UO<sub>2</sub>(VI)계의 경우에서도  $\bar{n}$ 의 수렴값이 3이어서 chitosan계 킬레이트고분자들이 UO<sub>2</sub>(VI)이온에 대하여 안정한 킬레이트구조를 형성하는 것을 알 수 있으나, 저분자모델인 glucosamine의 경우에는 pH7 이상의 영역에서 수산기의 배위관여에 의한 수소이온농도의 증가때문에 산출된  $\bar{n}$  값은 급격히 증가하였다.

### 3-5. 금속이온들의 킬레이트안정도상수

Bjerrum의 분리율<sup>16</sup>이론에 의해서 변형된 생성곡선으로부터 Cu(II), Hg(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI) 및 UO<sub>2</sub>(VI) 등의 금속이온들의 킬레이트안정도상수를 결정하였으며, 이들 금속이온들의 glucosamine에 대한 안정도상수를 Table 2에, chitosan에 대한 킬레이트안정도상수를 Table 3에, 그리고 가교chitosan에 대한 킬레이트안정도상수를 Table 4에 각각 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 glucosamine에 대한 금속이온들의 전 안정도상수의 크기는 UO<sub>2</sub>(VI) > Hg(II) > Cu(II) > Cr(VI) > Pb(II) > Cd(II)의 순이고, 이들 금속이온들의 b<sub>1</sub>/b<sub>2</sub> 값이 b<sub>2</sub>/b<sub>3</sub> 값보다 커서 1단계의 배위안정함을 알 수 있으며, UO<sub>2</sub>(VI)와 Cr(VI)이온의 경우에는 이러한 경향이 두드러지고, Pb(II)

**Table 2.** Stability Constants of Glucosamine-Metal Ion Chelates

Metal ion	log b <sub>1</sub>	log k <sub>1</sub>	log b <sub>2</sub>	log k <sub>2</sub>	log b <sub>3</sub>	log k <sub>3</sub>	log B <sub>2</sub>	log K <sub>2</sub>	log B <sub>3</sub>	log K <sub>3</sub>	b <sub>1</sub> /b <sub>2</sub>	b <sub>2</sub> /b <sub>3</sub>
UO <sub>2</sub> (VI)	-2.45	5.274	-3.85	3.874	-4.54	3.184	-6.30	9.148	-10.84	12.332	25.119	4.898
Hg(II)	-3.48	4.244	-3.77	3.954	-4.00	3.724	-7.25	8.198	-11.25	11.922	1.950	1.698
Cu(II)	-3.46	4.264	-3.83	3.894	-4.15	3.574	-7.29	8.158	-11.44	11.732	2.344	2.089
Cr(VI)	-3.04	4.684	-4.50	3.224	-4.66	3.064	-7.54	7.098	-12.20	10.972	28.840	1.445
Pb(II)	-3.76	3.964	-4.16	3.564	-4.66	3.064	-7.92	7.528	-12.58	10.592	2.512	3.612
Cd(II)	-3.93	3.794	-4.31	3.414	-4.61	3.114	-8.24	7.208	-12.85	10.322	2.399	1.995

a : T<sub>m</sub>/T<sub>(H+L)</sub> = 0.1, μ = 1.0 (NaNO<sub>3</sub>), 25 °C.

**Table 3.** Stability Constants of Chitosan-Metal Ion Chelates

Metal ion	log b <sub>1</sub>	log k <sub>1</sub>	log b <sub>2</sub>	log k <sub>2</sub>	log b <sub>3</sub>	log k <sub>3</sub>	log B <sub>2</sub>	log K <sub>2</sub>	log B <sub>3</sub>	log K <sub>3</sub>	b <sub>1</sub> /b <sub>2</sub>	b <sub>2</sub> /b <sub>3</sub>
Cu(II)	-1.95	4.967	-2.30	4.617	-2.64	4.277	-4.25	9.584	-6.89	13.861	2.239	2.188
Hg(II)	-1.93	4.987	-2.32	4.597	-2.66	4.257	-4.25	9.584	-6.91	13.841	2.455	2.188
Cr(VI)	-2.15	4.767	-2.64	4.277	-3.04	3.877	-4.79	9.044	-7.38	12.921	3.090	2.512
UO <sub>2</sub> (VI)	-2.11	4.807	-2.84	4.077	-3.34	3.577	-4.95	8.884	-8.29	12.461	5.370	3.162
Pb(II)	-2.83	4.078	-3.63	3.278	-3.85	3.067	-6.46	7.374	-10.31	10.441	6.310	1.660
Cd(II)	-3.20	3.717	-3.79	3.127	-3.86	3.057	-6.99	6.844	-10.85	9.901	3.890	1.175

a : T<sub>m</sub>/T<sub>(H+L)</sub> = 0.1, μ = 1.0 (NaNO<sub>3</sub>), 25 °C

**Table 4.** Stability Constants of Crosslinked Chitosan-Metal Ion Chelates

Metal ion	log b <sub>1</sub>	log k <sub>1</sub>	log b <sub>2</sub>	log k <sub>2</sub>	log b <sub>3</sub>	log k <sub>3</sub>	log B <sub>2</sub>	log K <sub>2</sub>	log B <sub>3</sub>	log K <sub>3</sub>	b <sub>1</sub> /b <sub>2</sub>	b <sub>2</sub> /b <sub>3</sub>
Hg(II)	-1.63	4.848	-2.38	4.098	-2.79	3.688	-4.01	8.946	-6.80	12.634	5.623	2.570
Cu(II)	-1.85	4.628	-2.16	4.318	-2.85	3.628	-4.01	8.946	-6.86	12.574	2.042	4.898
UO <sub>2</sub> (VI)	-2.24	4.238	-2.42	4.058	-2.54	3.938	-4.66	8.296	-7.20	12.234	1.514	1.318
Cr(VI)	-2.23	4.248	-2.60	3.878	-2.90	3.578	-4.83	8.126	-7.73	11.704	2.344	1.995
Pb(II)	-2.73	3.748	-3.05	3.428	-3.12	3.358	-5.78	7.176	-8.90	10.570	2.089	1.175
Cd(II)	-2.89	3.588	-3.08	3.398	-3.15	3.328	-5.97	6.986	-9.12	10.314	1.548	1.175

a : T<sub>m</sub>/T<sub>(H+L)</sub> = 0.1, μ = 1.0 (NaO NO<sub>3</sub>), 25 °C

이온의 경우에는 반대의 경향을 보이거나, 이는 수산기에 의한 배위가 관여되었기 때문인 것으로 생각된다.

Table 3에 나타낸 바와 같이 chitosan에 대한 금속이온들의 전 안정도상수의 크기는 Cu(II) > Hg(II) > Cr(VI) > UO<sub>2</sub>(VI) > Pb(II) > Cd(II)의 순이며, 이들 금속이온들의 b<sub>2</sub>/b<sub>3</sub> 값이 b<sub>1</sub>/b<sub>2</sub> 값보다 감소하는 경향을 나타내고 있다.

가교chitosan에 대한 금속이온들의 안정도상수의 크기는 Hg(II) > Cu(II) > UO<sub>2</sub>(VI) > Cr(VI) > Pb(II) > Cd(II)의 순이며(Table 4), 이

러한 순서는 전보<sup>13</sup>에서 발표한 가교chitosan의 금속이온들의 흡착특성의 경향과도 일치한다.

또 각각의 금속이온들의 glucosamine과 chitosan 및 가교chitosan에 대한 전 안정도상수를 비교하면 Cu(II), Hg(II), UO<sub>2</sub>(IV), Cr(VI) 이온의 경우에는 chitosan > 가교chitosan > glucosamine의 순서이며, 이것은 엔트로피효과에 의해 저분자배위자인 glucosamine보다 고분자배위자인 chitosan과 가교chitosan의 안정도상수가 크고, 가교chitosan의 경우는 가교에 의한 고분자사슬의 유연성 저하와 입체장해 등의

요인 때문에 chitosan 에 비해 안정성이 저하하는 것으로 생각된다. 그러나  $UO_2(VI)$  이온의 경우에는 이러한 가교효과 및 엔트로피효과가 크지 않았다. 또  $Pb(II)$  와  $Cd(II)$  이온의 경우는 안정도상수의 크기의 순서가 역으로 되어져 고분자의 배위자에 의해 형성된 킬레이트구조가 불안정함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Chitosan 과 epichlorohydrin 으로 가교된 chitosan 에 대한  $Cu(II)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cd(II)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Cr(VI)$  및  $UO_2(VI)$  등의 금속이온들의 킬레이트안정도상수를 Gregor 등의 변형 Bjerrum 법으로 측정하고, 이들 킬레이트고분자의 저분자 모델 화합물인 glucosamine 에 대해서도 금속이온들의 안정도상수를 측정비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Glucosamine 에 대한 금속이온들의 전 안정도상수의 크기는  $UO_2(VI) > Hg(II) > Cu(II) > Cr(VI) > Pb(II) > Cd(II)$  의 순이다.

2) Chitosan 에 대한 금속이온들의 전 안정도상수의 크기는  $Cu(II) > Hg(II) > Cr(VI) > UO_2(VI) > Pb(II) > Cd(II)$  의 순이다.

3) 가교chitosan 에 대한 금속이온들의 전 안정도상수의 크기는  $Hg(II) > Cu(II) > UO_2(VI) > Cr(VI) > Pb(II) > Cd(II)$  의 순이며, batch 법으로 측정한 가교chitosan 의 금속이온들의 흡착능 순서와 일치한다.

4)  $Cu(II)$ ,  $Hg(II)$ ,  $UO_2(VI)$  와  $Cr(VI)$  등의 금속이온들의 킬레이트안정도상수의 크기는 엔트로피효과와 가교효과에 의해서  $chitosan > 가교chitosan > glucosamine$  의 순이다.

5)  $Pb(II)$  와  $Cd(II)$  이온의 경우에는 안정도상수의 크기가  $glucosamine > 가교chitosan > chitosan$  의 순이며, 금속착염의 생성이 용이하다.

6)  $Glucosamine \cdot HCl$ ,  $chitosan \cdot HCl$  및  $가교chitosan \cdot HCl$  의 산해리상수의 크기는  $가교chitosan \cdot HCl > chitosan \cdot HCl > glucosamine \cdot HCl$  의 순이다.

부기: 본 연구는 1985년도 한국과학재단의 연구비에 의하여 수행된 것으로 심심한 사의를 표한다.

#### Reference

1. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, and E. M. Loebel, *J. Phy. Chem.*, **59**, 34 (1955)
2. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, and E. M. Loebel, *J. Phy. Chem.*, **59**, 366 (1955).
3. E. M. Loebel, L. B. Luttinger, and H. P. Gregor, *J. Phy. Chem.*, **59**, 5591 (1955).
4. W. M. Anspach and J. A. Marinsky, *J. Phy. Chem.*, **79**, 433 (1975).
5. J. A. Marinsky and W. M. Anspach, *J. Phy. Chem.*, **79**, 439 (1975).
6. A. M. Kotliar and H. Morawetz., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3692 (1955).
7. N. Hojo, H. Shirai, and S. Hayashi, *J. Poly. Sci.*, **47**, 299 (1974).
8. N. Hojo, H. Shirai, Y. Chujo, and S. Hayashi, *J. Poly. Sci.*, **16**, 447 (1978).
9. I. M. Klotz and H. G. Curme, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 939 (1948).
10. K. Kimura, Y. Inaki, and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **175**, 183 (1974).
11. K. Kimura, Y. Inaki, and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **176**, 2225 (1975).
12. Y. Inaki, M. Otsuru, and K. Takemoto, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A 12**(7), 953 (1978).
13. Y. M. Kim and K. S. Choi, *Polymer (Korea)*, **9**, 417 (1985).
14. 香川毓美, *工化*, **47**, 435 (1944).
15. W. Kern, *Z. Phys. Chem.*, **181**, 269 (1938).
16. J. Bjerrum, "Metal-Ammine Formation in Aqueous Solution", Hasse and Son. Copenhagen (1957) p. 49.